

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 952 176 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.10.1999 Patentblatt 1999/43

(51) Int. Cl.⁶: C08J 5/18, B32B 15/08
// C08L67:02

(21) Anmeldenummer: 99107255.4

(22) Anmeldetag: 14.04.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 22.04.1998 DE 19817841

(71) Anmelder:
**Mitsubishi Polyester Film GmbH
65203 Wiesbaden (DE)**

(72) Erfinder:

- Peiffer, Herbert Dr.
55126 Mainz (DE)
- Davis, Richard Lee
65203 Wiesbaden (DE)
- Mahl, Hans
65369 Walluf (DE)

(74) Vertreter:
**Schweitzer, Klaus, Dr. et al
Patentanwaltskanzlei Zounek,
Industriepark Kalle-Albert,
Rheingaustrasse 190-196
65203 Wiesbaden (DE)**

(54) **Mehrschichtige, biaxial orientierte Polyesterfolie, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

(57) Die Erfindung betrifft eine zumindestens zweischichtige, biaxial orientierte Polyesterfolie, die bei gutem Verarbeitungsverhalten nach ihrer Metallisierung oder nach ihrer Beschichtung mit oxydischen Materialien eine sehr gute Gas- bzw. Sauerstoffbarriere besitzt, und die aufgebaut ist aus mindestens einer Basischicht und mindestens einer auf dieser Basischicht aufgebrachten Deckschicht, wobei wobei die Folie dadurch gekennzeichnet ist, daß ihre planare Orientierung $\Delta\theta$ größer als 0,165 ist.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine transparente, biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht, und mindestens einer Deckschicht. Die Folie zeichnet sich durch ein gutes Verarbeitungsverhalten und durch gute optische Eigenschaften aus und besitzt nach ihrer Metallisierung oder nach ihrer Beschichtung mit oxydischen Materialien eine sehr gute Gas- bzw. Sauerstoffbarriere. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Folie und ihre Verwendung.

[0002] Biaxial orientierte Polyesterfolien werden im Verpackungs- oder im industriellen Sektor hauptsächlich dort verwendet, wo ihre vorteilhaften Eigenschaften, d.h. eine gute Optik, hohe mechanische Festigkeiten, eine gute Sperrwirkung, insbesondere gegenüber Gasen, eine gute Dimensionsstabilität in der Wärme und eine ausgezeichnete Planlage benötigt werden.

[0003] Bei Lebensmittelverpackungen wird aus verpackungstechnischen Gründen eine hohe Sperrwirkung gegenüber Gasen, Wasserdampf und Aromastoffen verlangt (gleichbedeutend mit einer geringen Durchlässigkeit oder geringen Permeation). Ein gängiges Verfahren, solche Verpackungen herzustellen, besteht darin, die dafür verwendeten Kunststofffolien mit Aluminium im Hochvakuum zu bedampfen bzw. zu metallisieren. Weitere gängige Verfahren bestehen darin, die Folien mit oxydischen Materialien (z.B. SiO_x , oder Al_xO_y) oder mit Wasserglas zu beschichten. Hierbei handelt es sich im wesentlichen um transparente Beschichtungen.

[0004] Die Sperrwirkung gegenüber den oben genannten Stoffen hängt im wesentlichen von der Art der Polymeren in der Folie und der Güte der aufgebrachten Sperrsichten ab. So wird mit metallisierten, biaxial orientierten Polyesterfolien eine sehr hohe Sperrwirkung gegenüber Gasen, wie Sauerstoff und Aromastoffen, erzielt. Gegenüber Wasserdampf erreicht man sie mit metallisierten, biaxial orientierten Polypropylenfolien.

[0005] Aufgrund ihrer guten Sperreigenschaften werden mit metallisierten oder oxydisch beschichteten Folien insbesondere Lebens- und Genußmittel verpackt, bei denen durch lange Lager- oder Transportzeiten die Gefahr besteht, daß im Falle einer nicht ausreichenden Barriere die verpackten Lebensmittel verderben, rancig werden oder an Geschmack verlieren, beispielsweise bei Kaffee, fetthaltigen Snacks (Nüssen, Chips u.a.) oder kohlensäurehaltigen Getränken (in Standbeuteln; engl.: pouches).

[0006] Sollen Polyesterfolien mit einer aufgedampften Aluminiumschicht oder mit aufgebrachten oxydischen Schichten als Verpackungsmaterial verwendet werden, dann sind sie in der Regel Bestandteil eines mehrschichtigen Folienverbunds (Laminat). Daraus hergestellte Beutel lassen sich z. B. auf einer vertikalen Schlauchbeutel-, Form-, Füll und Verschließmaschine (vffs) füllen. Die Beutel werden auf ihrer Innenseite (d.h. auf der dem Füllgut zugewandten Seite) gesiegelt, wobei die Siegelschicht z.B. aus Polyethylen besteht. Der Folienverbund weist dabei den folgenden typischen Aufbau auf: Polyesterbeschichtung/Aluminium- oder Oxydschicht/Kleberschicht/Siegelschicht. Die Metall- oder Oxydschicht ist nur 10 bis 80 nm dick. Diese sehr dünne Funktionsschicht genügt bereits, um einen ausreichenden Lichtschutz und sehr gute Barriereeigenschaften zu erreichen.

[0007] Die Gas- bzw. Sauerstoffbarriere bzw. die Sauerstoffdurchlässigkeit wird in der Regel nicht an dem Laminat oder der Verpackung selbst, sondern an der metallisierten Polyesterfolie gemessen. Um die Qualität der Lebens- oder Genußmittel auch bei längeren Lagerzeiten zu gewährleisten, darf die Sauerstoffdurchlässigkeit (gleich Permeation) der metallisierten Folie nicht mehr als $2 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{d})$, insbesondere aber nicht mehr als $1,5 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{d})$ betragen. Zukünftig geht die Forderung der Verpackungsindustrie in Richtung einer noch weiter erhöhten Barriere, wobei Permeationswerte der metallisierten Folien von weniger als $1,0 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{d})$ angestrebt werden.

[0008] Nach dem Stand der Technik ist es weder hinreichend bekannt, worauf die Barrierefunktion von metallisierten oder oxydisch beschichteten, biaxial orientierten Polyesterfolien im einzelnen beruht, noch wie diese entscheidend zu verbessern ist. Wichtige Einflußgrößen sind offensichtlich die Substratoberfläche, das Substratpolymer sowie dessen Morphologie.

[0009] In "Thin Solids Films" 204 (1991), S. 203-216, wurde von Weiss u.a. der Einfluß der Rauigkeit einer Substratschicht auf die Permeation untersucht. Dazu wurden Polyesterfolien mit Lack beschichtet, der in unterschiedlichen Konzentrationen Titandioxidpartikel enthielt. In den beschriebenen Experimenten wurde die Konzentration an Titandioxidpartikel im Lack zwischen 2 und 20 Gew.-% variiert. Die Rauigkeit R_a der geocoateten Substratoberfläche konnte mit dieser Methode von 43 nm (unlackierte und lackierte Folie, ohne Titandioxid) bis 124 nm variiert werden. In seinen Experimenten ergaben sich mit steigender Rauigkeit (steigendem TiO_2 -Anteil) der lackierten Oberfläche eindeutig höhere Sauerstoffdurchlässigkeiten nach dem Aluminiumbedampfen. Der allerdings größte Sprung in der Sauerstoffdurchlässigkeit wurde für die lackierte Folie (0 Gew.-%) gegenüber der unlackierten Folie festgestellt. In beiden Fällen war die Rauigkeit der Substratoberfläche jedoch gleich groß. Allein durch das Lackieren der Folie verschlechterte sich die Barriere von ca. $0,43 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$ (plain film) auf ca. $19 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$ (lackierte Folie). Eine weitere Unsicherheit hinsichtlich der Übertragbarkeit dieser Lehre auf kommerzielle Produkte entsteht dadurch, daß die Aluminiumschicht mittels Laborverdampfer aufgebracht wurde. Hierbei werden im Vergleich zum Industriemetallisierer wesentlich niedrige Permeationswerte erreicht, und der Einfluß der Substratoberfläche auf die Barriereeigenschaften wird verschmiert.

EP 0 952 176 A1

[0010] Weitere detaillierte Untersuchungsergebnisse über den Einfluß der Substratoberfläche von Polyesterfolien auf die Barriereeigenschaften sind in der Dissertation von H. Utz (Technische Universität München 1995: "Barriereeigenschaften aluminiumbedampfter Kunststofffolien") zu finden.

[0011] Die EP-A-0 490 665 A1 beschreibt eine einschichtige, biaxial orientierte Polyesterfolie für magnetische Aufzeichnungsbänder, die

- a) 0,05 bis 1,0 Gew.-% ω -Aluminiumoxid mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser im Bereich von 0,02 bis 0,3 μm , und
- b) 0,01 bis 1,5 Gew.-% inerte Partikel anderen Typs als ω -Aluminiumoxid mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser im Bereich von 0,1 bis 1,5 μm enthält, wobei diese Partikel größer sind als die ω -Aluminiumoxidteilchen.

[0012] Die Oberfläche dieser Folie wird durch eine Vielzahl von Erhebungen/VorSprünge gebildet, die durch die Beziehung

$$-11,4 x + 4 < \log y < -10,0 x + 5 \quad y > 30, x > 0,05 \mu\text{m}$$

beschrieben werden. In dieser Gleichung bedeutet x (μm) ein Abstand in Höhenrichtung von einem Standard Level und y die Anzahl an Erhebungen (Anzahl/ mm^2), wenn die Erhebungen bei einer Höhe von x geschnitten werden. Die Verteilung der Erhebungen wird mit einem Standard Rauhigkeitsmeßgerät bestimmt. Bezuglich Verbesserung der Barriereeigenschaften, des Glanzes oder der Trübung vermittelt diese Schrift keine Lehre.

[0013] Nach dem Stand der Technik sind weiterhin Folien bekannt, die sich dadurch auszeichnen, daß ihre beiden Oberflächen unterschiedlich rauh sind (dual surface). Diese Folien sind insbesondere für magnetische Aufzeichnungsmedien geeignet und zeichnen sich im wesentlichen durch unterschiedliche Topographien aus (z.B. Oberfläche A glatt, Oberfläche B rauh). Im allgemeinen werden mit der Lehre dieser Schriften die Verarbeitungseigenschaften der Folie verbessert, nicht aber die Barriereeigenschaften der Folie.

[0014] Die EP-B-0 088 635 beschreibt eine koextrudierte biaxial orientierte Polyesterfolie mit wenigstens zwei Schichten, von denen eine Schicht A aus thermoplastischem Harz besteht, und einer Schicht B, die thermoplastisches Harz und feine Teilchen enthält. Die Folie ist dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenrauhigkeit R_a der äußeren Oberfläche der Schicht A kleiner als 5 nm ist und die äußere Oberfläche der Schicht B entweder

- eine Oberfläche mit einer Oberflächenrauhigkeit R_a von 5 bis 40 nm ist und eine Vielzahl von Vertiefungen und einer Vielzahl von Vorsprüngen aufweist, die in einer bestimmten Anordnung angeordnet sind oder
- eine Oberfläche ist, die auf einer ebenen Fläche gebildete Vorsprünge aufweist und deren Oberfläche mit einer Schicht C bedeckt ist, die aus einem Schmiermittel besteht und eine Oberflächenrauhigkeit R_a von 5 bis 40 nm aufweist.

[0015] Nachteilig an der Folieoberfläche A ist, daß sie gegen sich selbst und gegenüber bestimmten anderen Oberflächen (z.B. Gummiwalzen) blockt. Die Folie läßt sich nicht wirtschaftlich verarbeiten, insbesondere beim Metallisieren im Vakuum neigt die Folie infolge der hohen Blockneigung zu Abrissen, was mit großem wirtschaftlichen Schaden verbunden sein kann. Die Folie ist im Sinne der zu lösenden Aufgabe nicht geeignet.

[0016] Weiterhin ist bekannt, daß sich durch eine besondere Auswahl der Polymere für die als Substrat dienende Folie die Gas- bzw. Sauerstoffbarriere verbessern läßt (Schrieker, G.: Metallisierte Kunststofffolien für höherwertige Verpackungen. In: ICI 5th International Metallising Symposium 1986, Cannes). Besonders geeignet sind beispielsweise Polyester, speziell solche aus Ethylenglykol und Terephthalsäure oder aus Ethylenglykol, Terephthalsäure und Naphthalin-2,6-dicarbon-säure. Daneben sind auch Polyamide, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere (EVOH) und Polyvinylchlorid vorteilhaft verwendbar. So beschreibt beispielsweise die US-A 5 506 014 einen Copolyester aus (a) 45 bis 85 mol-% Terephthalsäure, (b) 10 bis 40 mol-% Naphthalindicarbonsäure, c) 5 bis 15 mol-% einer Dicarbonsäure mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und (d) Ethylenglykol (die Molprozente beziehen sich auf den Gesamtanteil an Dicarbonsäuren).

[0017] Dieser Polyester soll sich durch verbesserte Barriereeigenschaften gegenüber Gasen auszeichnen. Verwendet wird er u.a. für die Herstellung von Flaschen oder Behältern sowie von Folien unterschiedlicher Stärke. Nachteilig an den genannten Rohstoffen ist, daß sie gegenüber Polyethylenterephthalat (PET) deutlich teurer oder für die Anwendung in der Lebensmittelverpackung ungeeignet bzw. nicht amtlich zugelassen sind.

[0018] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, eine koextrudierte, biaxial orientierte Polyesterfolie zur Verfügung zu stellen, die nach Metallisierung oder nach Beschichtung mit oxydischen Materialien eine sehr gute Gas- bzw. Sauerstoffbarriere aufweist. Weiterhin soll sich die Folie durch gute optische Eigenschaften (geringe Trübung, hoher Glanz) und durch eine gute Herstellbarkeit und Verarbeitbarkeit (geringer Reibungskoeffizient) auszeichnen.

[0019] Die Gas- bzw. Sauerstoffpermeation durch die Folie soll nach der Metallisierung weniger als 1,0 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \text{ d})$

bar) betragen. Die Gas- bzw. Sauerstoffpermeation durch die Folie nach der Beschichtung mit oxydischen Materialien soll weniger als $3,0 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \text{ d bar})$ betragen. Der Glanz der Folie soll größer als 170 und die Trübung niedriger als 2,0 % sein. Die Folie soll den bekannten Verpackungsfolien dieser Art in den übrigen Eigenschaften mindestens gleichwertig sein. Sie soll sich zudem einfach und preiswert herstellen lassen, sowie auf den herkömmlichen Maschinen gut verarbeiten lassen. Der Reibungskoeffizient auf mindestens einer der beiden Oberflächen soll kleiner als 0,5 sein.

5 [0019] Gelöst wird die Aufgabe durch eine koextrudierte, zumindestens zweischichtige, biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht, und mindestens einer Deckschicht, die interne und/oder inerte Partikel enthält, wobei die Folie dadurch gekennzeichnet ist, daß ihre planare Orientierung Δp größer als 0,165 ist.

10 [0020] Unter internen Partikeln werden Katalysatorrückstände verstanden, die bei der Polyesterherstellung im Rohstoff verbleiben.

[0021] Unter inerten Partikeln werden Partikel verstanden, die dem Rohstoff additiv, z.B. bei dessen Herstellung hinzugegeben werden.

15 [0022] Zur Erzielung der gewünschten Sauerstoffpermeation metallisierter oder oxydisch beschichteter Folien muß entsprechend der Lösung der Aufgabe die planare Orientierung Δp der erfindungsgemäß Folie größer als ein vorgegebener Zahlenwert sein. Dieser Zahlenwert ist durch $\Delta p = 0,164$ festgelegt.

20 [0023] Für die Erzielung von guten Gas- bzw. Sauerstoffbarrieren metallisierter oder oxydisch beschichteter PET-Folien ist demzufolge eine hohe planare Orientierung Δp erforderlich. Ist die planare Orientierung Δp der Folie kleiner als der oben angegebene Wert (vgl. Figur 1), so ist die Barriere im vorliegendem Sinne schlecht, ist die planare Orientierung Δp der Folie größer als der oben angegebene Wert, so ist die Barriere im vorliegenden Sinne gut.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäß Folie beträgt die planare Orientierung Δp der erfindungsgemäß Folie mehr als 0,165 und in einer ganz besonder bevorzugten Ausführungsform mehr als 0,166.

[0025] In den bevorzugten und den besonders bevorzugten Ausführungsformen hat die erfindungsgemäß Folie in der metallisierten oder oxydisch beschichteten Form eine besonders gute Gas- bzw. Sauerstoffbarriere.

25 [0026] Weiterhin hat es sich für die Erzielung einer hohen Barriere als günstig erwiesen, wenn der Brechungsindex n_z in Dickenrichtung der Folie kleiner als ein vorgegebener Wert ist. Dieser Wert ist $n_z = 1,495$.

[0027] Die Unteransprüche geben bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung an, welche nachstehend zusätzlich erläutert werden.

[0028] Erfindungsgemäß ist die Folie zumindest zweischichtig aufgebaut und weist auf der einen Seite der Schicht B (=Basisschicht) die Deckschicht A auf. Beide Schichten können die für die Herstellung und Verarbeitung der Folie förderlichen Pigmente erhalten.

30 [0029] Die erfindungsgemäß Polyesterfolie ist in einer besonders bevorzugten Ausführungsform dreischichtig aufgebaut und enthält dann die beiden Deckschichten A und C. Dicke und Zusammensetzung der zweiten Deckschicht C können unabhängig von der Deckschicht A gewählt werden. Die Deckschicht C kann die Polymere oder Polymermixungen enthalten, wie die Deckschicht A. Sie kann aber auch andere gängige Deckschichtpolymere enthalten.

[0030] Für die Materialien der verschiedenen Schichten können prinzipiell verschiedene Rohstoffe verwendet werden. Es ist jedoch bevorzugt, die einzelnen Schichten auf Basis von Polyesterrohstoffen herzustellen.

35 [0031] Die Basisschicht der Folie besteht bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester. Dafür geeignet sind Polyester aus Ethylenglykol und Terephthalsäure (= Polyethylenterephthalat, PET), aus Ethylenglykol und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalat, PEN), aus 1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan und Terephthalsäure [= Poly(1,4-cyclohexandimethylterephthalat, PCDT) sowie aus Ethylenglykol, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure und Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalatbibenzooat PENBB). Besonders bevorzugt sind Polyester, die zu mindestens 90 mol-%, bevorzugt mindestens 95 mol-%, aus Ethylenglykol- und Terephthalsäure-Einheiten oder aus Ethylenglykol- und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure-Einheiten bestehen. Die restlichen Monomereinheiten stammen aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen bzw. Dicarbonsäuren, wie sie auch in der Schicht A (oder der Schicht C) vorkommen können.

40 [0032] Geeignete andere aliphatische Diole sind beispielsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, aliphatische Glykole der allgemeinen Formel HO-(CH₂)_n-OH, wobei n eine ganze Zahl von 3 bis 6 darstellt (insbesondere Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol und Hexan-1,6-diol) oder verzweigte aliphatische Glykole mit bis zu 6 Kohlenstoff-Atomen. Von den cycloaliphatischen Diolen sind Cyclohexandiole (insbesondere Cyclohexan-1,4-diol) zu nennen. Geeignete andere aromatische Diole entsprechen beispielsweise der Formel HO-C₆H₄-X-C₆H₄-OH, wobei X für -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -O-, -S- oder -SO₂- steht. Daneben sind auch Bisphenole der Formel HO-C₆H₄-C₆H₄-OH gut geeignet.

45 [0033] Andere aromatische Dicarbonsäuren sind bevorzugt Benzoldicarbonsäuren, Naphthalindicarbonsäuren (beispielsweise Naphthalin-1,4- oder 1,6-dicarbonsäure), Biphenyl-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure), Diphenylacetylen-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Diphenylacetylen-4,4'-dicarbonsäure) oder Stilben-x,x'-dicarbonsäuren. Von den cycloaliphatischen Dicarbonsäuren sind Cyclohexanicarbonsäuren (insbesondere Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure) zu nennen. Von den aliphatischen Dicarbonsäuren sind die (C₃-C₁₉) Alkandsäuren

besonders geeignet, wobei der Alkanteil geradkettig oder verzweigt sein kann.

[0034] Die Herstellung der Polyester kann nach dem Umesterungsverfahren erfolgen. Dabei geht man von Dicarbonsäureestern und Diolen aus, die mit den üblichen Umesterungskatalysatoren, wie Zink-, Calcium-, Lithium-, Magnesium- und Mangan-Salzen, umgesetzt werden. Die Zwischenprodukte werden dann in Gegenwart allgemein üblicher Polykondensationskatalysatoren, wie Antimontrioxid oder Titan-Salzen, polykondensiert. Die Herstellung kann ebenso gut nach dem Direktveresterungsverfahren in Gegenwart von Polykondensationskatalysatoren erfolgen. Dabei geht man direkt von den Dicarbonsäuren und den Diolen aus.

[0035] Für die Deckschichten können prinzipiell die gleichen Polymere verwendet werden, wie für die Basisschicht. Daneben können in den Deckschichten auch andere Materialien enthalten sein, wobei dann die Deckschichten bevorzugt aus einem Gemisch von Polymeren, einem Copolymeren oder einem Homopolymeren besteht, welches Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und Ethylen-terephthalat-Einheiten enthalten. Bis zu 10 Mol-% der Polymere können aus weiteren Comonomeren (s.o.) bestehen.

[0036] Für die Verarbeitung der Polymere hat es sich als günstig erwiesen, die Polymere für die Basisschicht und die anderen Schichten so zu wählen, daß sich die Viskositäten der jeweiligen Polymerschmelzen nicht zu sehr unterscheiden. Im anderen Fall ist mit Fließstörungen oder mit Streifenbildung auf der fertigen Folie zu rechnen. Für die Beschreibung der Viskositätsbereiche der beiden Schmelzen wird eine modifizierte Lösungsmittelviskosität (SV-Wert oder "solution viscosity") verwendet. Für handelsübliche Polyethylenterephthalate, die sich zur Herstellung von biaxial orientierten Folien eignen, liegen die SV-Werte im Bereich von 600 bis 1000. Um eine einwandfreie Qualität der Folie im Sinne der vorliegenden Erfindung zu gewährleisten, sollte der SV-Wert der Polymere für die Schichten A oder C im Bereich von 300 bis 1200, bevorzugt im Bereich von 400 bis 1150, insbesondere bevorzugt im Bereich von 500 bis 1000 liegen. Falls erwünscht, kann an den jeweiligen Granulaten eine Festphasenkondensation durchgeführt werden, um die benötigten SV-Werte der Materialien einzustellen. Allgemein gilt, daß sich die Schmelzviskositäten der Polymerschmelzen für Basis- und die anderen Schichten um nicht mehr als den Faktor 5, vorzugsweise nicht mehr als den Faktor 2 bis 3, unterscheiden sollten.

[0037] Die Basisschicht und die anderen Schichten können zusätzlich übliche Additive, wie Stabilisatoren und Antiblockmittel, enthalten. Sie werden zweckmäßig dem Polymer bzw. der Polymermischung bereits vor dem Aufschmelzen zugesetzt. Als Stabilisatoren werden beispielsweise Phosphorverbindungen, wie Phosphorsäure oder Phosphorsäureester, eingesetzt.

[0038] Typische Antiblockmittel (in diesem Zusammenhang auch als Pigmente bezeichnet) sind anorganische und/oder organische Partikel, beispielsweise Calciumcarbonat, amorphe Kieselsäure, Talk, Magnesiumcarbonat, Bariumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Lithiumphosphat, Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Aluminiumoxid, LiF, Calcium-, Barium-, Zink- oder Mangan-Salze der eingesetzten Dicarbonsäuren, Ruß, Titandioxid, Kaolin oder vernetzte Polystyrol- oder Acrylat-Partikel.

[0039] Als Additive können auch Mischungen von zwei und mehr verschiedenen Antiblockmitteln oder Mischungen von Antiblockmitteln gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Partikelgröße gewählt werden. Die Partikel können den einzelnen Schichten in den jeweils vorteilhaften Konzentrationen, z.B. als glykolische Dispersion während der Polykondensation oder über Masterbatche bei der Extrusion zugegeben werden. Als besonders geeignet haben sich Pigmentkonzentrationen von 0 bis 5 Gew.-% erwiesen. Eine detaillierte Beschreibung der Antiblockmittel findet sich beispielsweise in der EP-A-0 602 964.

[0040] Bevorzugte Partikel sind SiO₂ in kolloidaler und in kettenartiger Form. Diese Partikel werden sehr gut in die Polymermatrix eingebunden und erzeugen nur geringfügig Vakuolen. Vakuolen verursachen im allgemeinen Trübung und sind daher zweckmäßigerweise zu vermeiden. Die Partikeldurchmesser der eingesetzten Teilchen sind prinzipiell nicht eingeschränkt. Für die Lösung der Aufgabe hat es sich jedoch als zweckmäßig erwiesen, Teilchen mit einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von kleiner als 100 nm, bevorzugt kleiner als 60 nm und besonders bevorzugt kleiner als 50 nm und/oder Teilchen mit einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von größer als 1 µm, bevorzugt größer als 1,5 µm und besonders bevorzugt größer als 2 µm zu verwenden.

[0041] Die Pigmentierung der einzelnen, die Deckschichten nicht betreffende Schichten, kann danach sehr verschieden sein und richtet sich im wesentlichen nach dem Folienaufbau (Schichtaufbau) und den Anforderungen der Folie hinsichtlich Erzielung der weiteren optischen Eigenschaften (Trübung) und dem Herstellungs- und Verarbeitungsverhalten.

[0042] Handelt es sich um die bevorzugte dreischichtige Folie mit der Basisschicht B und den beiden Deckschichten A und C, so ist in der Basisschicht B die Partikelkonzentration vorzugsweise niedriger als in den Deckschichten. Bei einer dreischichtigen Folie vom genannten Typ wird in der Basischicht B die Partikelkonzentration zwischen 0 und 0,15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0 und 0,12 Gew.-% und insbesondere zwischen 0 und 0,10 Gew.-% liegen. Der Partikeldurchmesser der eingesetzten Teilchen ist prinzipiell nicht eingeschränkt, jedoch sind Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von größer 1 µm besonders bevorzugt.

[0043] Zur Erzielung der oben genannten Folieneigenschaften, insbesondere den Permeationswerten nach Metallisierung/Beschichtung mit oxydischen Materialien der Folie, hat es sich darüber hinaus als günstig erwiesen, wenn die

EP 0 952 176 A1

Folienoberflächen spezielle Topographien aufweisen. Für die hier beschriebenen Folien sollte für mindestens eine Folienoberfläche die Anzahl N der Erhebungen (pro mm^2), die Höhe h (in μm) und der Durchmesser d (in μm) der Erhebungen über folgende Gleichungen verknüpft sein:

$$5 \quad -1 - 3,7 \cdot \log h/\mu\text{m} < \log N/\text{mm}^2 < 2,48 - 2,22 \cdot \log h/\mu\text{m} \quad (1)$$

mit $0,05 \mu\text{m} < h < 1,00 \mu\text{m}$

$$1,7 - 3,86 \cdot \log d/\mu\text{m} < \log N/\text{mm}^2 < 4,7 - 2,7 \cdot \log d/\mu\text{m} \quad (2)$$

mit $0,2 \mu\text{m} < d < 10 \mu\text{m}$

N in Anzahl/mm²

h in μm

d in μm .

[0044] Für die hier beschriebenen Folien hat es sich darüber hinaus als zweckmäßig erwiesen, wenn die Folienoberfläche, die im nachhinein metallisiert oder mit oxydischen Materialien beschichtet wird, folgender Bedingungen gehorcht:

$$\log N/mm^2 < 1,4 - 2,5 \cdot \log h/\mu m \quad (3)$$

mit $0,05 \mu\text{m} < h < 1,00 \mu\text{m}$

$$\log N/\text{mm}^2 < 3.4 - 2.4 * \log d/\mu\text{m} \quad (4)$$

mit $0,2 \mu\text{m} < d < 10 \mu\text{m}$

N in Anzahl/mm²

h in μm

d in μm .

[0045] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform liegt der R_a -Wert zumindest einer Folienseite zwischen 30 und 90 nm und insbesondere zwischen 35 und 80 nm.

[0046] Die zuvor beschriebenen Oberflächentopographien und die Rauhigkeiten werden durch die Hinzugabe (bzw. Vorhandensein) der zuvor beschriebenen Partikeln in der/den Deckschicht(en) und eventuell auch in der Basis erreicht.

[0047] Zwischen der Basisschicht und den Deckschichten kann sich gegebenenfalls noch eine Zwischenschicht befinden. Diese kann wiederum aus den für die Basisschichten beschriebenen Polymeren bestehen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht sie aus dem für die Basisschicht verwendeten Polyester. Sie kann auch die beschriebenen üblichen Additive enthalten. Die Dicke der Zwischenschicht ist im allgemeinen größer als 0,3 µm und liegt bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 15 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 10 µm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 5 µm.

[0048] Bei der besonders vorteilhaften dreischichtigen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Folie sind die Dicken der Deckschichten A und C im allgemeinen größer als 0,1 µm und liegen im Bereich von 0,2 bis 4,0 µm, bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 3,0 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 2,5 µm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 2,0 µm, wobei die Deckschichten A und C gleich oder verschieden dick sein können.

[0049] Die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen Polyesterfolie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Verwendungszweck. Sie beträgt 4 bis 50 µm, insbesondere 5 bis 45 µm, vorzugsweise 6 bis 40 µm, wobei die Schicht B einen Anteil von vorzugsweise etwa 10 bis 90 % an der Gesamtdicke hat.

[0050] Zur Herstellung der Schichten A und C (Deckschicht/en A und C) werden zweckmäßige Granulate aus Polyethylenterephthalat einem bzw. zwei Extrudern zugeführt. Die Materialien werden bei etwa 300 °C aufgeschmolzen und extrudiert.

[0051] Die Polymere für die Basisschicht werden zweckmäßig über einen weiteren Extruder zugeführt. Etwa vorhandene Fremdkörper oder Verunreinigungen lassen sich aus der Polymerschmelze vor der Extrusion abfiltrieren. Die Schmelzen werden dann in einer Mehrschichtdüse zu flachen Schmelzefilmen ausgeformt und übereinander geschichtet. Anschließend wird der Mehrschichtfilm mit Hilfe einer Kühlwalze und gegebenenfalls weiteren Walzen abgezogen und verfestigt.

[0052] Die biaxiale Verstreckung wird im allgemeinen sequentiell durchgeführt. Dabei wird vorzugsweise erst in

Längsrichtung (d.h. in Maschinenrichtung, =MD-Richtung) und anschließend in Querrichtung (d.h. senkrecht zur Maschinenrichtung, =TD-Richtung) verstreckt. Dies führt zu einer Orientierung der Molekülketten. Das Verstrecken in Längsrichtung lässt sich mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschiedenen schnell laufenden Walzen durchführen. Zum Querverstrecken benutzt man allgemein einen entsprechenden Kluppenrahmen.

[0053] Die Temperatur, bei der die Verstreckung durchgeführt wird, kann in einem relativ großen Bereich variiert und richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften der Folie. Im allgemeinen wird die Längsstreckung bei 80 bis 130 °C und die Querstreckung bei 90 bis 150 °C durchgeführt. Das Längsstreckverhältnis liegt allgemein im Bereich von 2,5:1 bis 6:1, bevorzugt von 3:1 bis 5,5:1. Das Querstreckverhältnis liegt allgemein im Bereich von 3,0:1 bis 5,0:1, bevorzugt von 3,5:1 bis 4,5:1. Die planare Orientierung Δp von >0,164 kann beispielsweise über eine Variation der Längsstreckungs- und/oder Querstreckungsparameter und/oder den SV-Wert des verwendeten Rohstoffes eingestellt werden. Insbesondere die Streckverhältnisse in Längs- und Querrichtung (λ_{MD} und λ_{TD}), die Strecktemperaturen in Längs- und in Querrichtung (T_{MD} und T_{TD}), die Folienbahngeschwindigkeit und die Art der Streckung, insbesondere diejenige in Längsrichtung der Maschine beeinflussen die planare Orientierung. Erhält man beispielsweise mit einer Maschine eine planare Orientierung von $\Delta p = 0,162$ mit dem Parametersatz $\lambda_{MD} = 4,3$ und $\lambda_{TD} = 4,0$, $T_{MD} = 80-125^\circ\text{C}$ und $T_{TD} = 80-135^\circ\text{C}$, so erhält man durch Absenkung der Längsstrecktemperatur auf $T_{MD} = 80-118^\circ\text{C}$ oder durch Absenkung der Querstrecktemperatur auf $T_{TD} = 80-125^\circ\text{C}$ oder durch Anhebung des Längsstreckverhältnisses auf $\lambda_{MD} = 4,9$ oder durch Anhebung des Querstreckverhältnisses auf $\lambda_{TD} = 4,5$ eine planare Orientierung Δp , die im erfindungsgemäßen Bereich liegt. Die Folienbahngeschwindigkeit betrug hierbei 340 m/min und der SV-Wert des Materials etwa 730. Vor der Querstreckung kann man eine oder beide Oberfläche(n) der Folie nach den bekannten Verfahren in-line beschichten. Die In-Line-Beschichtung kann beispielsweise zu einer verbesserten Haftung der Metallschicht oder einer eventuell aufgebrachten Druckfarbe, aber auch zur Verbesserung des antistatischen Verhaltens oder des Verarbeitungsverhaltens dienen.

[0054] Bei der nachfolgenden Thermofixierung wird die Folie etwa 0,1 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 150 bis 250 °C gehalten. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise aufgewickelt.

[0055] Die biaxial verstreckte und thermofixierte Polyesterfolie kann vor dem Aufbringen der metallischen oder oxydischen Schicht auf einer oder beiden Seite(n) corona- oder flammbehandelt werden. Die Behandlungsintensität ist so gewählt, daß die Oberflächenspannung der Folie im allgemeinen über 45 mN/m liegt.

[0056] Das Aufbringen von Metall- oder oxydischen Schichten erfolgt auf üblichen industriellen Anlagen. Metallschichten aus Aluminium werden üblicherweise durch Bedampfen in herkömmlichen Metallisierern (Schiffchenmethode) hergestellt. Bei oxydischen Schichten haben sich daneben insbesondere Elektronenstrahlverfahren oder Aufspütern bewährt. Die Verfahrensparameter der Anlage beim Aufbringen der Metallschicht bzw. der oxydischen Schicht auf die Folien entsprechen den Standardbedingungen. Die Metallisierung der Folien wird vorzugsweise so durchgeführt, daß die optische Dichte der metallisierten Folien im üblichen Bereich von ca. 2,2 bis 2,8 liegen. Das Aufbringen der oxydischen Schicht auf die Folie wird so durchgeführt, daß die Schichtstärke der Oxydschicht vorzugsweise im Bereich von 30 bis 100 nm liegt. Die Bahngeschwindigkeit der zu beschichtenden Folie liegt bei allen Einstellungen zwischen 5 und 20 m/s. Auf die Metallisierung mit einer Laborbedampfungsanlage wurde nicht zurückgegriffen, weil die Erfahrung gezeigt hat, daß dann die Barrierefälle in der Regel wesentlich besser sind und nicht zu Vergleichszwecken herangezogen werden können.

[0057] Zur Einstellung weiterer gewünschter Eigenschaften kann die Folie auch chemisch vorbehandelt sein. Typische Beschichtungen sind haftvermittelnde, antistatisch, schlupfverbessernd oder dehäsig wirkende Schichten. Es bietet sich an, diese zusätzlichen Schichten über in-line coating mittels wässriger Dispersionen vor der Querverstreckung auf die Folie aufzubringen.

[0058] Bei einer Metallisierung der Folie besteht die Metallschicht bevorzugt aus Aluminium. Doch sind auch andere Materialien geeignet, die sich in Form einer dünnen, zusammenhängenden Schicht aufbringen lassen. Insbesondere ist z.B. Silizium geeignet, welches im Vergleich zu Aluminium eine transparente Barriereschicht ergibt. Die oxydische Schicht besteht bevorzugt aus Oxyden von Elementen der II., III. oder IV. Hauptgruppe des Periodensystems, insbesondere Oxiden des Magnesiums, Aluminiums oder Siliciums. Allgemein werden solche metallischen oder oxydischen Materialien verwendet, die bei verminderter Druck bzw. im Vakuum aufgebracht werden können.

[0059] Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Herstellungskosten der erfindungsgemäßen Folie vergleichbar sind mit denjenigen nach dem Stand der Technik. Die sonstigen verarbeitungs- und gebrauchsrelevanten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Folie bleiben im wesentlichen unverändert oder sind sogar verbessert. Daneben ist bei der Herstellung der Folie gewährleistet, daß das Regenerat in einer Konzentration von 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, wieder verwendet werden kann, ohne daß dabei die physikalischen Eigenschaften der Folie nennenswert negativ beeinflußt werden.

[0060] Die Folie eignet sich hervorragend zur Verpackung von licht- und/oder luftempfindlichen Nahrungs- und Genussmitteln. Daneben ist sie auch hervorragend für den Einsatz im industriellen Bereich, z.B. bei der Herstellung von Prägefölien, geeignet. Speziell geeignet ist sie zur Herstellung von Vakuumverpackungen für Kaffee, insbesondere gemahlenem Kaffee.

EP 0 952 176 A1

[0061] Zusammengefaßt zeichnet sich die erfindungsgemäße Folie dadurch aus, daß sie eine sehr gute Gas- bzw. Sauerstoffbarriere hat, nachdem sie metallisiert oder mit oxydischen Materialien beschichtet worden ist. Außerdem besitzt sie das gewünschte gute Verarbeitungsverhalten, insbesondere auf schnelllaufenden Verarbeitungsmaschinen und zeichnet sich durch einen hohen Glanz und durch eine niedrige Trübung aus.

5 [0062] Der Glanz der Folienoberfläche A ist größer als 170. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Glanz der Folie mehr als 175 und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform mehr als 180. Die Folie eignet sich daher insbesondere für die Bedruckung oder für die Metallisierung. Der hohe Glanz der Folie überträgt sich auf den Druck oder die aufgebrachte Metallschicht und verleiht somit der Folie das gewollte werbewirksame Aussehen.

10 [0063] Die Trübung der Folie ist kleiner als 2,0. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Trübung der Folie weniger als 1,9 und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform weniger als 1,8.

15 [0064] Das Verarbeitungs- und das Wickelverhalten der Folie, insbesondere auf schnelllaufenden Maschinen (Wickler, Metallisierer, Druck- und Kaschiermaschinen) ist ausgesprochen gut. Ein Maß für das Verarbeitungsverhalten ist der Reibungskoeffizient der Folie, der zumindest auf einer Seite kleiner als 0,5 ist. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt er weniger als 0,45 und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform weniger als 0,40. Das Wickelverhalten wird neben einem guten Dickenprofil, einer hervorragender Planlage und niedriger Reibungskoeffizienten entscheidend durch die Rauigkeit der Folie beeinflußt. Es hat sich herausgestellt, daß die Wickelung der Folie insbesondere dann gut ist, wenn unter Einbehalt der anderen Eigenschaften die mittlere Rauigkeit zumindest einer Folienseite in einem Bereich von 30 bis 90 nm liegt. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die mittlere Rauigkeit in einem Bereich von 35 bis 80 nm und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform in einem Bereich von 40 bis 60 nm.

20 [0065] Die nachstehende Tabelle (Tabelle 1) faßt die wichtigsten erfindungsgemäßen Folieneigenschaften noch einmal zusammen.

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

	erfindungsgemäßer Bereich bevorzugt	besonders bevorzugt	Einheit	Meßmethode
Planare Orientierung Δp	>0,164	>0,165	>0,166	Intern
Sauerstoffpermeation der metallisierten Folie	<1	<0,85	<0,7	$\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1} \text{bar}^{-1}$ DIN 53 380, Teil 3
Brechungsindex n_z	<1,495	<1,494	<1,493	Intern
Glanz (Meßwinkel 20°) ⁱ⁾	>170	>175	>180	DIN 67 530
Trübung ⁱ⁾	<2,0	<1,9	<1,8	ASTM-D 1003-52
Reibungskoeffizient	<0,5	<0,45	<040	DIN 53 375
mittlere Rauhigkeit R_a	30-90	35-80	40-60	nm DIN 4768, bei einem Cut-off von 0,25 mm

ⁱ⁾ Gemessen an der nicht metallisierten Folie

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

[0066] Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Methoden benutzt:

(1) Optische Dichte

[0067] Zur Messung der optischen Dichte wurde das Densitometer Macbeth TD-904 von Macbeth (Division of Kollmorgen Instruments Corp.) eingesetzt. Die optische Dichte ist definiert als $OD = -\lg I/I_0$, wobei I : die Intensität des eingestrahlten Lichtes, I_0 : die Intensität des ausgestrahlten Lichtes und I/I_0 : die Transmission bedeuten.

(2) Sauerstoffbarriere

[0068] Die Messung der Sauerstoffbarriere an den metallisierten Folien erfolgte mit einem OX-TRAN 2/20 von Mocon Modern Controls (USA) entsprechend DIN 53 380, Teil 3.

(3) Bestimmung der planaren Orientierung Δp

[0069] Die Bestimmung der planaren Orientierung erfolgt über die Messung der Brechungsindizes mit dem Abbe-Refraktometer nach folgender Vorschrift:

Probenvorbereitung

Probengröße	Probenlänge:	60 bis 100 mm
	Probenbreite:	entspricht Prismenbreite von 10 mm

[0071] Zur Bestimmung von n_{MD} und $n_\alpha (=n_z)$ muß die zu messende Probe aus der Folie ausgeschnitten werden, bei der die Laufkannte der Probe exakt mit der TD-Richtung übereinstimmen muß. Zur Bestimmung von n_{TD} und $n_\alpha (=n_z)$ muß die zu messende Probe aus der Folie ausgeschnitten werden, bei der die Laufkannte der Probe exakt mit der MD-Richtung übereinstimmen muß. Die Proben sind aus der Mitte der Folienbahn zu entnehmen. Es ist dafür Sorge zu tragen, daß das Abbe-Refraktometer eine Temperatur von 23 °C hat.

[0072] Auf das vor der Messung gut gesäuberte untere Prisma wird mit Hilfe eines Glasstabes ein wenig Dijodmethan ($N=1,745$) bzw. Dijodmethan-Bromnaphthalin-Gemisch aufgetragen. Der Brechungsindex des Gemisches muß größer als 1,685 sein. Darauf wird zuerst die in TD-Richtung ausgeschnittene Probe aufgelegt, so daß die gesamte Prismenoberfläche bedeckt ist. Mit Hilfe eines Papiertaschentuches wird nun die Folie fest auf das Prisma aufgebügelt, so daß die Folie fest und glatt aufliegt. Die überflüssige Flüssigkeit muß abgesaugt werden. Danach wird ein wenig von der

Meßflüssigkeit auf die Folie getropft. Das zweite Prisma wird heruntergeklappt und fest angedrückt. Nun wird die Anzeigeskala soweit gedreht, bis im Bereich 1,62 bis 1,68 ein Übergang von hell auf dunkel im Sichtfenster zu sehen ist. Ist der Übergang von hell auf dunkel nicht scharf, werden die Farben so zusammengeführt, daß nur eine helle und eine dunkle Zone sichtbar ist. Die scharfe Übergangslinie wird in den Kreuzungspunkt der beiden (im Okular) diagonalen Linien gebracht. Der nun in der Meßskala angezeigte Wert wird abgelesen und in das Meßprotokoll eingetragen. Dies ist der Brechungsindex in Maschinenrichtung n_{MD} . Nun wird die Skala soweit verdreht, daß der im Okular sichtbare Bereich zwischen 1,49 und 1,50 zu sehen ist.

[0073] Jetzt wird der Brechungsindex in n_α bzw. n_z (in Dickenrichtung der Folie) ermittelt. Damit der nur schwach sichtbare Übergang besser zu sehen ist, wird auf das Okular eine Polarisationsfolie gelegt. Diese ist solange zu drehen, bis der Übergang deutlich zu sehen ist. Es gilt das gleiche wie bei der Bestimmung von n_{MD} . Ist der Übergang von hell auf dunkel nicht scharf (farbig), dann werden die Farben zusammengeführt, so daß ein scharfer Übergang zu sehen ist. Diese schafft Übergangslinie wird in den Kreuzungspunkt der beiden diagonalen Linien gebracht und der auf der Skala angezeigte Wert abgelesen und in die Tabelle eingetragen.

[0074] Anschließend wird die Probe gedreht und die entsprechenden Brechungsindizes n_{MD} und $n_\alpha (=n_z)$ der anderen Oberflächenseite gemessen und in eine entsprechende Tabelle eingetragen.

[0075] Nach der Bestimmung der Brechungsindizes in MD-Richtung bzw. in Dickenrichtung wird der in MD-Richtung herausgeschnittene Probenstreifen aufgelegt und entsprechend die Brechungsindizes n_{TD} und $n_\alpha (=n_z)$ bestimmt. Der Streifen wird umgedreht und die Werte für die B-Seite gemessen. Die Werte für die A-Seite und die B-Seite werden zu mittleren Brechungswerten zusammengefasst. Die Orientierungswerte werden dann aus den Brechungsindizes nach den folgenden Formeln berechnet:

55

$$\Delta n = n_{MD} - n_{TD}$$

$$\Delta p = (n_{MD} + n_{TD})/2 - n_z$$

$$n_{av} = (n_{MD} + n_{TD} + n_z)/3$$

(4) SV-Wert

- 5 [0076] Zur Bestimmung des SV-Wertes (SV = solvent viscosity) wurde eine Polyester-Probe in einem Lösungsmittel (Dichloressigsäure, Konzentration: 1 Gew.-%) gelöst. Die Viskosität dieser Lösung sowie die Viskosität des reinen Lösungsmittels wurden in einem Ubbelohde-Viskosimeter gemessen. Aus den beiden Werten wurde der Quotient (=relative Viskosität η_{rel}) ermittelt, davon 1,000 abgezogen und dieser Wert mit 1000 multipliziert. Das Resultat war der SV-Wert ("solution viscosity").

10 **(5) Reibung**

[0077] Die Reibung wurde nach DIN 53 375 bestimmt. Die Reibungszahl wurde 14 Tage nach der Produktion gemessen.

15 **(6) Oberflächenspannung**

[0078] Die Oberflächenspannung wurde mittels der sogenannten Tintenmethode (DIN 53 364) bestimmt.

20 **(7) Trübung**

[0079] Die Trübung der Folie wurde nach ASTM-D 1003-52 gemessen. Die Trübungsmessung nach Hölz wurde in Anlehnung an ASTM-D 1003-52 bestimmt, wobei jedoch zur Ausnutzung des optimalen Meßbereichs an vier übereinanderliegenden Folienlagen gemessen und anstelle einer 4E-Lochblende eine 1°-Spaltblende eingesetzt wurde.

25 **(8) Glanz**

[0080] Der Glanz wurde nach DIN 67 530 bestimmt. Gemessen wurde der Reflektorwert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Folie. Angelehnt an die Normen ASTM-D 523-78 und ISO 2813 wurde der Einstrahlwinkel mit 20° oder 60° eingestellt. Ein Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Prüffläche und werden von dieser reflektiert bzw. gestreut. Die auf den photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale elektrische Größe angezeigt. Der Meßwert ist dimensionslos und muß mit dem Einstrahlwinkel angegeben werden.

35 **(9) Bestimmung der Korngrößen auf Folienoberflächen**

[0081] Die Bestimmung der Größenverteilung von Erhebungen auf Folienoberflächen erfolgt mit einem Rasterelektronenmikroskop und einem Bildanalysesystem. Verwendet wird das Rasterelektronenmikroskop XL30 CP der Fa. Philips mit einem integrierten Bildanalyseprogramm AnalySIS der Fa. Soft-Imaging System.

40 [0082] Für diese Messungen werden Folienproben flach auf einen Probenhalter aufgebracht. Anschließend werden diese unter einem Winkel α mit einer dünnen Metallschicht (z.B. aus Silber) schräg bedampft. Dabei ist α der Winkel zwischen Probenoberfläche und der Ausbreitungsrichtung des Metalldampfes. Durch diese Schrägbedampfung entsteht hinter der Erhebung ein Schattenwurf. Da die Schatten noch nicht elektrisch leitfähig sind, wird die Probe anschließend noch mit einem zweiten Metall (z.B. Gold) bedampft oder gesputtert, wobei die zweite Beschichtung senkrecht auf die Probenoberfläche auftrifft und somit bei der zweiten Beschichtung keine Schatten entstehen.

45 [0083] Die so präparierten Probenoberflächen werden in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) abgebildet. Die Schatten der Erhebungen sind infolge des Materialkontrastes der Metalle sichtbar. Die Probe wird im REM so orientiert, daß die Schatten parallel zu einem Bildrand verlaufen. Für die Bildaufnahme werden folgende Bedingungen am REM eingestellt: Sekundärelektronendetektor, Arbeitstabstand 10 mm, Beschleunigungsspannung 10 kV und Spot 4,5. 50 Die Helligkeit und Kontrast werden so eingestellt, daß sämtliche Bildinformationen als Grauwerte dargestellt werden und die Intensität des Grundrauschens so klein ist, daß er nicht als Schatten detektiert wird. Die Länge der Schatten wird mit dem Bildanalyse ausgemessen. Der Schwellwert für die Schattenerkennung wird auf die Stelle gelegt, wo die 2. Ableitung der Grauwertverteilung des Bildes den Nullpunkt durchquert. Vor der Schattenerkennung wird das Bild mit einem NxN-Filter (Größe 3, 1 Iteration) geglättet. Durch die Setzung eines Rahmens ("frame") wird sichergestellt, daß 55 Erhebungen, die im Bild nicht vollständig abgebildet werden, nicht mitgemessen werden. Die Vergrößerung, die Rahmengröße und die Anzahl der ausgewerteten Bildern werden so gewählt, daß insgesamt 0,36 mm² Folienoberfläche ausgewertet werden.

[0084] Die Höhe der einzelnen Erhebungen wird aus den einzelnen Schattenlängen mit folgender Beziehung errechnet:

net:

$$h = (\tan \alpha) * L$$

- 5 wobei h die Höhe der Erhebung, α der Bedämpfungswinkel und L die Schattenlänge ist. Die so ermittelten Erhebungen werden in Klassen eingeteilt um zu einer Häufigkeitsverteilung zu kommen. Die Einteilung erfolgt in 0,05 μm -breite Klassen zwischen 0 und 1 μm , wobei die kleinste Klasse (0 bis 0,05 μm) für weitere Auswertungen nicht verwendet wird. Die Durchmesser (Ausbreitung senkrecht zur Schattenwurfsrichtung) der Erhebungen werden in ähnlicher Weise in 0,2 μm -breiten Klassen von 0 bis 10 μm eingestuft, wobei auch hier die kleinste Klasse für die weitere Auswertung 10 verwendet wird.

(10) Rauigkeit

[0085] Die Rauigkeit R_a der Folie wurde nach DIN 4768 bei einem Cut-off von 0,25 mm bestimmt.

15 Beispiel 1

[0086] Chips aus Polyethylenterephthalat (hergestellt über das Umesterungsverfahren mit Mn als Umesterungskatalysator, Mn-Konzentration: 100 ppm) wurden bei 160 °C auf eine Restfeuchte von unterhalb 50 ppm getrocknet und 20 dem Extruder für die Basisschicht B zugeführt.

[0087] Daneben wurden Chips aus Polyethylenterephthalat (hergestellt über das Umesterungsverfahren mit Mn als Umesterungskatalysator, Mn-Konzentration: 100 ppm), die entsprechend Tabelle 2 pigmentiert sind, ebenfalls bei 160 °C auf eine Restfeuchte von unterhalb 50 ppm getrocknet und den jeweiligen Extrudern für die Deckschicht zugeführt.

[0088] Es wurde durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine 25 transparente zweischichtige AB Folie mit einer Gesamtdicke von 12 μm hergestellt. Die Dicke der jeweiligen Schichten ist der Tabelle 2 zu entnehmen.

Deckschichten A:

30 [0089]

84,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat RT 49 der Firma Hoechst AG mit einem SV-Wert von 800
16,0 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat (SV-Wert von 800) und 0,5 Gew.-% Sylabloc 44 H (kolloidales SiO_2 der Fa. Grace) und 0,5 Gew.-% Aerosil TT 600 (kettenartiges SiO_2 der Fa. Degussa)

35 Basisschicht B:

[0090]

40 90,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat RT 49 der Firma Hoechst AG mit einem SV-Wert von 800
10,0 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat (SV-Wert von 800) und 0,5 Gew.-% Sylabloc 44 H (kolloidales SiO_2 der Fa. Grace) und 0,5 Gew.-% Aerosil TT 600 (kettenartiges SiO_2 der Fa. Degussa)

[0091] Die Herstellungsbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

45

Extrusion:	Temperatur	der A-Schicht:	300 °C
		der B-Schicht:	300 °C
		der C-Schicht:	300 °C
		der Abzugswalze:	30 °C
	Düsenspaltweite:		1 mm
Längsstreckung:	Temperatur:		80-120°C
	Längsstreckverhältnis:		4,3

(fortgesetzt)

Querstreckung:	Temperatur:	80-135°C
Fixierung:	Querstreckverhältnis:	4,0
Dauer:	Temperatur:	230 °C
		3 s

5 [0092] Die Folie zeichnet sich durch sehr gute optische Eigenschaften und durch ein gutes Verarbeitungsverhalten

10 aus (vgl. Tabelle 3).

[0093] Nach Herstellung der Folie (nach diesem Beispiel und allen folgenden Beispielen) wurde diese auf der A-Seite in einem industriellen Metallisierer mit Aluminium unter Vakuum bedampft. Die Beschichtungsgeschwindigkeit betrug 8 m/s und die optische Dichte 2,6.

15 [0094] Die Folie hatte die geforderte Gas- bzw. Sauerstoffbarriere. Der Folienaufbau und die erzielten Eigenschaften derart hergestellter Folien sind in den Tabellen 2 und 3 dargestellt.

Beispiel 2

20 [0095] Es wurde durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine transparente dreischichtige Folie mit ABA-Aufbau und einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt.

Deckschichten A, Mischung aus:

25 [0096]

84,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat RT 49 der Firma Hoechst AG mit einem SV-Wert von 800
16,0 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat (SV-Wert von 800) und 0,5 Gew.-% Syllobloc 44 H (Fa. Grace) und 0,5 Gew.-% Aerosil TT 600 (Fa. Degussa)

30 [0097] Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie in Beispiel 1 gewählt.

Beispiel 3

35 [0098] Es wurde durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine transparente dreischichtige Folie mit ABC-Aufbau und einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Im Vergleich zu Beispiel 2 wurden nur die Deckschichten geändert.

Deckschicht A, Mischung aus:

40 [0099]

96,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat RT 49 der Firma Hoechst AG mit einem SV-Wert von 800
4,0 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat (SV-Wert von 800) und 0,5 Gew.-% Syllobloc 44 H (Fa. Grace) und 0,5 Gew.-% Aerosil TT 600 (Fa. Degussa)

45 Deckschicht C, Mischung aus:

[0100]

50 84,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat RT 49 der Firma Hoechst AG mit einem SV-Wert von 800
16,0 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat (SV-Wert von 800) und 0,5 Gew.-% Syllobloc 44 H (Fa. Grace) und 0,5 Gew.-% Aerosil TT 600 (Fa. Degussa)

55 [0101] Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie in Beispiel 1 gewählt.

Beispiel 4

[0102] Es wurde durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine

EP 0 952 176 A1

transparente dreischichtige Folie mit ABC-Aufbau und einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Im Vergleich zu Beispiel 3 wurde nur die Deckschicht A geändert.

Deckschicht A, Mischung aus:

5

[0103]

99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat RT 49 der Firma Hoechst AG mit einem SV-Wert von 800
1,0 Gew.-% Masterbatch aus 99,75 Gew.-% Polyethylenterephthalat (SV-Wert von 800) und 0,25 Gew.-% Aerosil TT
10 600 (Fa. Degussa)

[0104] Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie in Beispiel 1 gewählt.

Beispiel 5

15

[0105] Es wurde durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine transparente dreischichtige Folie mit ABC-Aufbau und einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Im Vergleich zu Beispiel 3 wurden nur die Bedingungen in der Längsstreckung geändert.

20

Längsstreckung:	Temperatur:	80 - 117 °C
Längsstreckverhältnis:		4,3

25

Beispiel 6

30

[0106] Es wurde durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine transparente dreischichtige Folie mit ABC-Aufbau und einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Im Vergleich zu Beispiel 3 wurde nur die Deckschicht A geändert.

Deckschicht A, Mischung aus:

[0107]

35

99,0 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat (Polyclear P 100 Prepolymer von Hoechst AG) mit einem SV-Wert von 600
1,0 Gew.-% Masterbatch aus 99,75 Gew.-% Polyethylenterephthalat (SV-Wert von 800) und 0,25 Gew.-% Aerosil TT
600 (Fa. Degussa)

40

[0108] Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie in Beispiel 1 gewählt. Die planare Orientierung wird bei diesem Beispiel von der C-Seite gemessen.

Vergleichsbeispiel 1

45

[0109] Es wurde durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine transparente dreischichtige Folie mit ABC-Aufbau und einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Im Vergleich zu Beispiel 3 wurden nur die Bedingungen in der Längsstreckung geändert.

50

Längsstreckung:	Temperatur:	80 - 125 °C
Längsstreckverhältnis:		4,1

55 [0110] Nach der Metallisierung hatte die Folie nicht die geforderten Barrierefälle.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle 2

Bei- spiel	Folien- dicke	Folien- aufbau	Pigmente in den Schichten			mittlerer Pigmentdurch- messer in µm			Pigmentkonzentrationen ppm			
			A/B/C	A	B	C	A	B	C	A	B	
B 1	12	AB	1,5/10,5	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	keine	2,5 0,04	2,5 0,04	2,5 0,04	800 800	500 500	0 0
B 2	12	ABA	1,5/9,0/1,5	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	keine	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	2,5 0,04	2,5 0,04	800 800	0 0	800 800
B 3	12	ABC	1,5/9,0/1,5	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	keine	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	2,5 0,04	2,5 0,04	200 200	0 0	800 800
B 4	12	ABC	1,5/9,0/1,5	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	keine	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	2,5 0,04	2,5 0,04	50 50	0 0	800 800
B 5	12	ABC	1,5/9,0/1,5	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	keine	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	2,5 0,04	2,5 0,04	200 200	0 0	800 800
B 6	12	ABC	1,5/9,0/1,5	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	keine	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	2,5 0,04	2,5 0,04	50 50	0 0	800 800
VB 1	12	ABC	1,5/9,0/1,5	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	keine	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	2,5 0,04	2,5 0,04	200 200	0 0	800 800

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

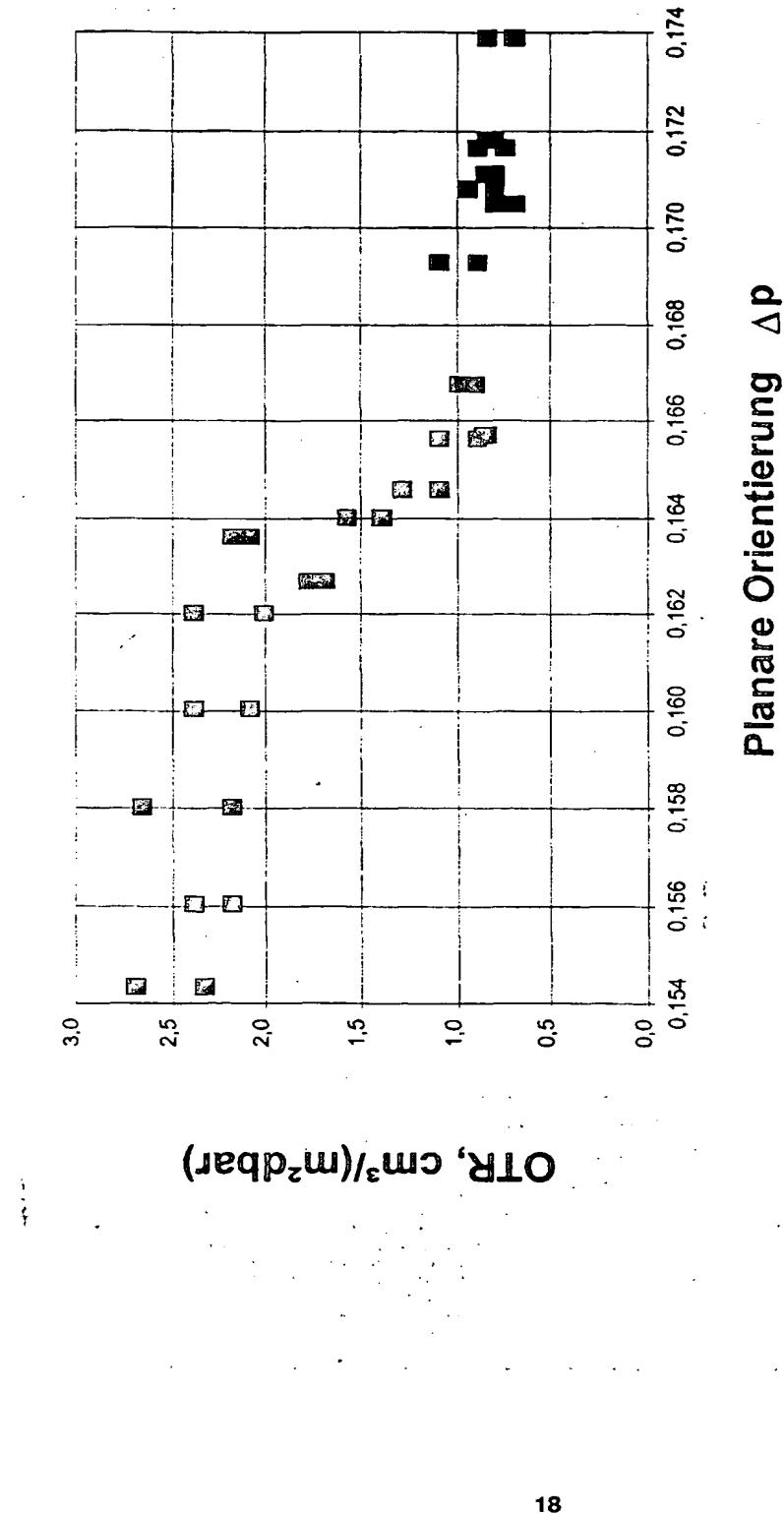
Tabelle 3

Bei- spiel	Planare Orien- tierung Δp	Sauerstoff- barriere	Konstanten für die Höhenverteilung der Partikel	Konstanten für die Dickenverteilung der Partikel		Reibung μK	Rauigkeit R_a	Glanz) A-Seite C-Seite	Tri- bu- ng	Verarbei- tungsver- halten				
				A_h	B_h	A_d	B_d	A/A C/C	A-Seite C-Seite nm					
B 1	0,165	0,8	2,2/1,3	2,6/2,7	2,3/3,0	3,1/2,4	0,46	0,46	40	175	180	1,0	gut	
B 2	0,165	0,8	2,2/2,2	2,6/2,6	2,3/2,3	3,1/3,1	0,4	0,4	50	52	195	1,6	gut	
B 3	0,165	0,5	1,25/2,2	1,65/2,6	3,3/2,3	2,8/3,1	0,6	0,4	25	56	200	1,90	1,4	gut
B 4	0,165	0,4	1,2/2,2	1,5/2,6	3,18/2,3	3,5/3,1	0,9	0,4	15	55	210	1,90	1,3	gut
B 5	0,168	0,3	1,25/2,2	1,65/2,6	3,3/2,3	2,8/3,1	0,6	0,4	25	55	195	1,90	1,4	gut
B 6	0,166	0,08	1,2/2,2	1,5/2,6	3,18/2,3	3,5/3,1	0,9	0,4	12	50	210	185	1,2	gut
V B 1	0,162	2,2	1,25/2,2	1,65/2,6	3,3/2,3	2,8/3,1	0,6	0,4	24	55	195	180	1,5	gut

i) Gemessen an der nicht metallisierten Folie
 A-Seite: metallisierte Deckschicht. Die Sauerstoffbarriere wurde an der metallisierten Folie gemessen
 C-Seite: unmetallisierte Deckschicht

Patentansprüche

- 5 1. Koextrudierte, zumindestens zweischichtige, biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht, und mindestens einer Deckschicht, die interne und/oder inerte Partikel enthält, wobei die Folie dadurch gekennzeichnet ist, daß ihre planare Orientierung Δp größer als 0,164 ist.
- 10 2. Polyesterfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die planare Orientierung der Folie Δp größer als 0,165 ist, vorzugsweise größer als 0,166 ist.
- 15 3. Polyesterfolie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie metallisiert ist und die metallisierte Folie eine Sauerstoffbarriere aufweist, die kleiner ist als $1,0 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ bar d}$.
- 20 4. Polyesterfolie nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die metallisierte Folie eine Sauerstoffbarriere aufweist, die kleiner ist als $0,80 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ bar d}$.
- 25 5. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere(n) Deckschich(ten) eine Dicke von 0,1 bis 4,0 μm aufweist(en).
- 30 6. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie dreischichtig aufgebaut ist und aus der äußeren Deckschicht A, der Basisschicht B und einer anderen Deckschicht C besteht, welche auf der der Deckschicht A gegenüberliegenden Seite der Basisschicht B aufgebracht ist.
- 35 7. Polyesterfolie nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschichten pigmentiert sind.
- 40 8. Polyesterfolie nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschichten unterschiedlich pigmentiert sind.
- 45 9. Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine äußere Deckschicht in-line beschichtet ist.
- 50 10. Verfahren zur Herstellung einer biaxial orientierten, mehrschichtigen Polyesterfolie gemäß Anspruch 1, bei dem Polyesterschmelzen entsprechend den Zusammensetzungen der Deck- und Basisschichten einer Mehrschichtdüse zugeführt werden, aus dieser auf eine Abkühlwalze extrudiert werden und die so erhaltene Vorfolie anschließend biaxial verstrekt und hitzefixiert wird, wobei die planare Orientierung Δp der erhaltenen Folie größer als 0,164 ist.
- 55 12. Verfahren zur Herstellung einer biaxial orientierten, mehrschichtigen Polyesterfolie nach Anspruch 10, bei dem Regenerat in einer Konzentration von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, der Extrusionsdüse zugeführt wird.
13. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren Ansprüchen 1 bis 9 zum Verpacken von Lebens- und Genußmittel.
14. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren Ansprüchen 1 bis 10 für die Herstellung von Prägefölien.



Figur 1: Zusammenhang zwischen Sauerstoffpermeation und planarer Orientierung Δp



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 10 7255

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)						
A	EP 0 378 955 A (RHONE POULENC FILMS) 25. Juli 1990 (1990-07-25) * Anspruch 1 * * Seite 2, Zeile 4 - Zeile 7 * * Beispiel 2; Tabelle * ---	1	C08J5/18 B32B15/08 //C08L67:02						
A	EP 0 580 404 A (TEIJIN LTD) 26. Januar 1994 (1994-01-26) * Anspruch 1 * * Beispiele 1-7 *	1							
A	EP 0 685 509 A (TEIJIN LTD) 6. Dezember 1995 (1995-12-06) * Ansprüche 1,8 * * Seite 3, Zeile 56 - Seite 4, Zeile 10 * * Beispiel 3 *	1							
A	EP 0 378 154 A (TORAY INDUSTRIES) 18. Juli 1990 (1990-07-18) * Ansprüche 1,8,11,25 * * Seite 1, Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 5 *	1							
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9522 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 95-166886 XP002114408 & JP 07 088952 A (TORAY IND INC), 4. April 1995 (1995-04-04) * Zusammenfassung *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6) C08J B32B						
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>6. September 1999</td> <td>NIAOUNAKIS M.</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	6. September 1999	NIAOUNAKIS M.
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	6. September 1999	NIAOUNAKIS M.							

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 7255

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-09-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0378955 A	25-07-1990	FR 2640984 A AT 103308 T CA 2006694 A,C DE 68914132 D DE 68914132 T DK 123691 A EP 0451180 A ES 2050271 T WO 9007543 A IE 62996 B PT 92738 A,B US 5242757 A	29-06-1990 15-04-1994 28-06-1990 28-04-1994 14-07-1994 25-06-1991 16-10-1991 16-05-1994 12-07-1990 08-03-1995 29-06-1990 07-09-1993
EP 0580404 A	26-01-1994	JP 6039979 A JP 6039980 A JP 6039981 A EP 0798112 A US 5618621 A	15-02-1994 15-02-1994 15-02-1994 01-10-1997 08-04-1997
EP 0685509 A	06-12-1995	WO 9515993 A	15-06-1995
EP 0378154 A	18-07-1990	JP 2185533 A JP 6104731 B JP 2214732 A JP 2734601 B JP 2286721 A JP 2513837 B DE 69023351 D KR 9604141 B US 5609949 A US 5284699 A	19-07-1990 21-12-1994 27-08-1990 02-04-1998 26-11-1990 03-07-1996 14-12-1995 27-03-1996 11-03-1997 08-02-1994
JP 7088952 A	04-04-1995	KEINE	